

Rec'd PTO 13 MAY 2005

10/534913

PCT/JP03/14550

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.03

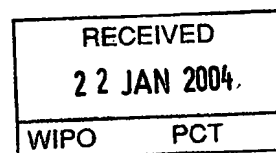
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月14日
Date of Application:

出願番号 特願2002-330753
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-330753]

出願人 三菱化学株式会社
Applicant(s):

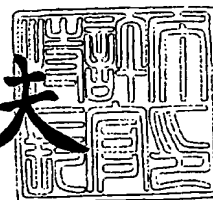


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-310062

【書類名】 特許願
【整理番号】 J09552
【提出日】 平成14年11月14日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 51/23
【発明の名称】 テレフタル酸の製造方法
【請求項の数】 29
【発明者】
 【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内
 【氏名】 沼田 元幹
【発明者】
 【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内
 【氏名】 磯貝 隆行
【発明者】
 【住所又は居所】 愛媛県松山市大可賀三丁目580番地 三菱化学株式会社内
 【氏名】 緒方 知彦
【特許出願人】
 【識別番号】 000005968
 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100103997
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 長谷川 曉司
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 035035
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) パラキシレンを、酢酸を主体とする溶媒中、触媒の存在下に分子状酸素によって酸化しテレフタル酸を得る工程、
(B) テレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力で、粗テレフタル酸ケーキと酢酸を主体とする母液とに固液分離する工程、
(C) 粗テレフタル酸ケーキを、大気圧以上の圧力で、洗浄液を用いて洗浄する工程、
(D) 洗浄後の粗テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程、
(E) 粗テレフタル酸を、水を主体とする溶媒中、触媒の存在下に水素と接触させて粗テレフタル酸中の不純物の少なくとも一部を還元する工程、
(F) 反応液の圧力と温度を低下させ、テレフタル酸を水を主体とする媒体中で晶析させる工程、
(G) テレフタル酸結晶を含むスラリーを、精製テレフタル酸ケーキと水を主体とする母液に固液分離する工程、
(H) 精製テレフタル酸ケーキを洗浄液を用いて洗浄する工程、
(I) 精製テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程、
を有するテレフタル酸の製造方法において、
工程 (B) と工程 (C) とを併せて、スクリーンボウルデカンターを用いて行い、
工程 (D) における付着液の蒸発の少なくとも一部が、テレフタル酸ケーキ及び／またはその付着液のもつ内部エネルギーによって行われる、
ことを特徴とするテレフタル酸の製造方法。

【請求項 2】 (A) パラキシレンを、酢酸を主体とする溶媒中、触媒の存在下に分子状酸素によって酸化しテレフタル酸を得る工程、
(B) テレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力で、粗テレフタル酸ケーキと酢酸を主体とする反応母液とに固液分離する工程、

(C) 粗テレフタル酸ケーキを、大気圧以上の圧力下で、洗浄液を用いて洗浄する工程、

(D) 洗浄後の粗テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程、

(E) 粗テレフタル酸を、水を主体とする溶媒中、触媒の存在下に水素と接触させて粗テレフタル酸中の不純物の少なくとも一部を還元する工程、

(F) 反応液の圧力と温度を低下させ、テレフタル酸を水を主体とする媒体中で晶析させる工程、

(G) テレフタル酸結晶を含むスラリーを、精製テレフタル酸ケーキと水を主体とする反応母液に固液分離する工程、

(H) 精製テレフタル酸ケーキを洗浄液を用いて洗浄する工程、

(I) 精製テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程、
を有するテレフタル酸の製造方法において、

工程(G)と工程(H)とを併せて、スクリーンボウルデカンターを用いて行い、

工程(I)における付着液の蒸発の少なくとも一部が、テレフタル酸ケーキ及び／またはその付着液のもつ内部エネルギーによって行われる、

ことを特徴とするテレフタル酸の製造方法。

【請求項3】 工程(G)と工程(H)とを併せて、スクリーンボウルデカンターを用いて行い、

工程(I)における付着液の蒸発の少なくとも一部が、テレフタル酸ケーキ及び／またはその付着液のもつ内部エネルギーによって行われる、

ことを特徴とする請求項1に記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項4】 工程(C)に用いられる洗浄液が酢酸を含有するものである請求項1乃至3のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項5】 粗テレフタル酸ケーキを洗浄した後の洗浄液の少なくとも一部を回収し、そのまましくは処理して、テレフタル酸の製造工程に再利用する請求項4に記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項6】 粗テレフタル酸ケーキを洗浄した後の洗浄液の少なくとも

一部を回収し、そのままもしくは処理して、工程（A）に再利用する請求項 5 に記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 7】 粗テレフタル酸ケーキを洗浄した後の洗浄液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、そのままもしくは処理して、テレフタル酸の製造工程に再供与する請求項 4 に記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 8】 粗テレフタル酸ケーキを洗浄した後の洗浄液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、そのままもしくは処理して、工程（A）に再供与する請求項 7 に記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 9】 工程（B）で得られた酢酸を主体とする母液の少なくともその一部を回収し、そのままもしくは処理して、テレフタル酸の製造工程に再利用する請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 10】 工程（B）で得られた酢酸を主体とする母液の少なくともその一部を回収し、そのままもしくは処理して、工程（A）に利用する請求項 9 に記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 11】 工程（B）で得られた酢酸を主体とする母液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、そのままもしくは処理して、テレフタル酸の製造工程に再供与する請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 12】 工程（B）で得られた酢酸を主体とする母液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、そのままもしくは処理して、工程（A）に再供与する請求項 11 に記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 13】 工程（G）で得られた水を主体とする母液をの少なくともその一部を回収し、そのままもしくは処理して、テレフタル酸の製造工程に再利用する請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 14】 工程（G）で得られた水を主体とする母液をの少なくともその一部を回収し、そのままもしくは処理して工程（E）に利用する請求項 13 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 15】 工程（H）に用いられる洗浄液が水である請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 16】 精製テレフタル酸ケーキを洗浄した後の洗浄液をの少なくとも一部を回収し、そのままもしくは処理して、テレフタル酸の製造工程に再利用する請求項 15 に記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 17】 精製テレフタル酸ケーキを洗浄した後の洗浄液をの少なくとも一部を回収し、そのままもしくは処理して、工程 (E) に利用する請求項 16 に記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 18】 精製テレフタル酸ケーキを洗浄した後の洗浄液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、該結晶をテレフタル酸の製造工程に再供与する請求項 1 乃至 17 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 19】 精製テレフタル酸ケーキを洗浄した後の洗浄液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、該結晶を工程 (G) に再供与する請求項 18 に記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 20】 工程 (G) で得られた水を主体とする母液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、該結晶をテレフタル酸の製造工程に再供与する請求項 1 乃至 19 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 21】 工程 (G) で得られた水を主体とする母液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、該結晶を工程 (E) に再供与する請求項 20 に記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 22】 工程 (D) で発生した蒸気の少なくとも一部を回収し、そのままもしくは処理して、テレフタル酸の製造工程に再利用する請求項 1 乃至 21 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 23】 工程 (D) で発生した蒸気の少なくとも一部を回収し、そのままもしくは処理して、工程 (A) に再利用する請求項 22 に記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 24】 工程 (D) で発生した蒸気に同伴したテレフタル酸を含む結晶の少なくとも一部を回収し、該結晶をテレフタル酸の製造工程に再供与する請求項 1 乃至 23 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 25】 工程 (D) で発生した蒸気に同伴したテレフタル酸を含む結晶の少なくとも一部を回収し、工程 (A) に再供与する請求項 24 に記載の

テレフタル酸の製造方法。

【請求項 26】 工程 (I) で発生した蒸気の少なくとも一部を回収し、そのままもしくは処理して、テレフタル酸の製造工程に再利用する請求項 1 乃至 25 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 27】 工程 (I) で発生した蒸気の少なくとも一部を回収し、そのままもしくは処理して、工程 (E) に再利用する請求項 26 に記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 28】 工程 (I) で発生した蒸気に同伴したテレフタル酸を含む結晶の少なくとも一部を回収し、該結晶をテレフタル酸の製造工程に再供与する請求項 1 乃至 27 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 29】 工程 (I) で発生した蒸気に同伴したテレフタル酸を含む結晶の少なくとも一部を回収し、該結晶を工程 (E) 及び／又は工程 (F) に供与用する請求項 28 に記載のテレフタル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族ジカルボン酸、特にテレフタル酸の製造方法に関し、詳しくは、加圧及び加熱下に反応して得られた化合物の製造方法において、一体化された分離及び洗浄機能を有し、得られたケーキに付着する反応媒体及びまたは洗浄液等の除去に内部エネルギーを利用する工程を含む芳香族ジカルボン酸の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

テレフタル酸は、一般的に反応母液との混合物であるスラリーとして得られる。該スラリーが分離および乾燥の単位操作を経ることで、固体粒子製品として得られる。

これまでに上記単位操作を改良し、プロセスを向上させる試みは数多くなされてきた。例えば、固液分離に関する技術は多くの選択肢がある（例えば特許文献 1 参照）。特に、水平ベルトフィルターやスクリーンボウルデカンターは分離に

加え高度な洗浄機能を持つ。それらの装置を用いると分離と洗浄を同時に行えるのみではなく、不純物含有の多い母液と、不純物の低減された洗浄濾液、洗浄されたケーキを別々に回収できる。しかし、ケーキは有用な液を含有しており、その付着液の回収のためにさらに乾燥操作や溶媒による置換操作が必要となる。また、特殊な分離装置を使用する例もある（例えば特許文献2参照）。

【0003】

一方乾燥操作について、圧搾空気移送型乾燥機を使用し、熱ガスもしくは熱空気を使用した外部加熱による乾燥の例が示されている（例えば特許文献3参照）。また、加熱管内でスラリーの液を蒸発させ、固体と気体を得るという例が示されている（例えば特許文献4, 5参照）。ただし、これらは独立した乾燥操作を実施するという前提のもと、新たに熱を与えることでケーキを乾燥させるため、乾燥操作を行うための装置と相応のエネルギーが必要であった。

【0004】

なお、固液分離の前処理としてスラリー状態を保ちつつ温度を低下させて晶析を実施することは一般的である。例えば、溶媒を蒸発させて冷却を生じさせテレフタル酸を沈殿させる例が示されている（例えば特許文献6参照）。ただし、蒸発そのものはスラリー濃度を若干上げるにすぎず、温度を下げる以外にプロセスへの効果は見られない。

【0005】

また、テレフタル酸を洗浄液でリスラリーしてフラッシュさせる例が示されている（例えば特許文献7参照）。粉体を加圧状態より抜き出すことは困難であるので、リスラリー化して抜き出す方法は一般に知られているが、フラッシュによってエネルギーを損失している負の部分については着目されてこなかった。従って上記2件の例に示されるような、スラリーの温度を下げてエネルギーを散逸させ乾燥で再加熱するプロセスは、エネルギーが有効に利用されているとは言い難い。

【0006】

また、加圧状態でのケーキ分離についても開示されているが、分離前スラリーの熱エネルギー保持がケーキ乾燥に有効であることについては何ら言及していな

い（例えば特許文献 8, 9 参照）。

以上、分離操作と乾燥操作を別々に改良する試みはこれまでもなされてきたが、それらを一体化したプロセスとしてとらえ、装置の簡略化やエネルギーの有効利用に対する試みは行われてこなかった。

【0007】

【特許文献 1】

国際公開 93/24440

【特許文献 2】

特表平 60-506461

【特許文献 3】

特開昭 52-59177

【特許文献 4】

特公昭 58-11418

【特許文献 5】

特開昭 55-164650

【特許文献 6】

英国特許 1152575号

【特許文献 7】

特開平 11-33532

【特許文献 8】

特開平 1-299618

【特許文献 9】

米国特許 5698734号

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、簡素化したプロセスでエネルギー効率よく高純度のテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸を製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題に鑑み鋭意検討を重ねたところ、テレフタル酸ケーキを大気圧以上の圧力下でスクリーンボウルデカンターを用いて分離／洗浄を行い、引き続き洗浄後のケーキに付着する反応媒体及びまたは洗浄液等の除去に内部エネルギーを利用することにより、分離及び抜き出しという簡易な操作を通して不純物濃度の高い母液、不純物の低められた洗浄濾液、付着液の低められた結晶をそれぞれ回収することが可能となり、しかも生産性良く高純度のテレフタル酸が製造できることを見出し本発明に到達した。

【0010】

すなわち本発明の要旨は、

- (A) パラキシレンを、酢酸を主体とする溶媒中、触媒の存在下に分子状酸素によって酸化しテレフタル酸を得る工程、
 - (B) テレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力下で、粗テレフタル酸ケーキと酢酸を主体とする母液とに固液分離する工程、
 - (C) 粗テレフタル酸ケーキを、大気圧以上の圧力下で、洗浄液を用いて洗浄する工程、
 - (D) 洗浄後の粗テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程、
 - (E) 粗テレフタル酸を、水を主体とする溶媒中、触媒の存在下に水素と接触させて粗テレフタル酸中の不純物の少なくとも一部を還元する工程、
 - (F) 反応液の圧力と温度を低下させ、テレフタル酸を水を主体とする媒体中で晶析させる工程、
 - (G) テレフタル酸結晶を含むスラリーを、精製テレフタル酸ケーキと水を主体とする母液に固液分離する工程、
 - (H) 精製テレフタル酸ケーキを洗浄液を用いて洗浄する工程、
 - (I) 精製テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程、
- を有するテレフタル酸の製造方法において、
工程 (B) と工程 (C) とを併せて、スクリーンボウルデカンターを用いて行い、
工程 (D) における付着液の蒸発の少なくとも一部が、テレフタル酸ケーキ及び

／またはその付着液のもつ内部エネルギーによって行われる、
ことを特徴とするテレフタル酸の製造方法、に存する。

【0011】

また、本発明の別の要旨は、

(A) パラキシレンを、酢酸を主体とする溶媒中、触媒の存在下に分子状酸素によって酸化しテレフタル酸を得る工程、

(B) テレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力で、粗テレフタル酸ケーキと酢酸を主体とする反応母液とに固液分離する工程、

(C) 粗テレフタル酸ケーキを、大気圧以上の圧力で、洗浄液を用いて洗浄する工程、

(D) 洗浄後の粗テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程、

(E) 粗テレフタル酸を、水を主体とする溶媒中、触媒の存在下に水素と接触させて粗テレフタル酸中の不純物の少なくとも一部を還元する工程、

(F) 反応液の圧力と温度を低下させ、テレフタル酸を水を主体とする媒体中で晶析させる工程、

(G) テレフタル酸結晶を含むスラリーを、精製テレフタル酸ケーキと水を主体とする反応母液に固液分離する工程、

(H) 精製テレフタル酸ケーキを洗浄液を用いて洗浄する工程、

(I) 精製テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程、

を有するテレフタル酸の製造方法において、

工程 (G) と工程 (H) とを併せて、スクリーンボウルデカンターを用いて行い、

工程 (I) における付着液の蒸発の少なくとも一部が、テレフタル酸ケーキ及び

／またはその付着液のもつ内部エネルギーによって行われる、

ことを特徴とするテレフタル酸の製造方法、に存する。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の製造方法は、テレフタル酸の製造において、反応混合物からテレフタル酸ケーキを得る固液分離の工程と、該テレフタル酸ケーキを洗浄する工程を、併せた一つの装置で行うことが可能なスクリーンボールデカンターを用いて加圧下で固液分離と洗浄を連続して行い、続いて洗浄後のテレフタル酸ケーキを、洗浄工程よりも低い気圧下に放出（フラッシュ）して、テレフタル酸ケーキ及び又はその付着液の内部エネルギーを、付着液の蒸発に利用することを特徴としている。

【0013】

テレフタル酸の製造工程には以下に述べる工程（A）の酸化工程と、の工程（E）の還元工程の2つの反応工程を有しており、それぞれ固液分離工程と洗浄工程を付帯しているが、本発明においては、少なくともいずれか一方に、スクリーンボールデカンターによる固液分離／洗浄と、フラッシュによる付着液の蒸発との組み合わせを用いるものである。

好ましくは、酸化反応と還元反応のいずれの後工程においても、スクリーンボールデカンターによる固液分離／洗浄と、フラッシュによる付着液の蒸発とを組み合わせを用いる。

【0014】

工程（A）

テレフタル酸は芳香族ジカルボン酸の1つである。本発明においてテレフタル酸の生成反応は常法に従って行うことができる。通常、例えばコバルト、鉄、マンガンなどの重金属を含有する触媒、好ましくは該重金属の塩と臭素の存在下、パラキシレンを分子状酸素と反応させることによりテレフタル酸が得られる。

反応媒体としては酢酸を主体とするものが用いられる。酢酸溶媒の使用量は、通常パラキシレンに対して2～6重量倍である。酢酸溶媒には反応に影響しない程度、例えば10重量%以下の水等その他成分を含んでいても良い。

酸化反応の条件としては、温度は通常130～250℃、好ましくは150～230℃であり、圧力は通常0.2～1.2MPa、好ましくは0.3～7MPa、更に好ましくは1～3MPaである。

【0015】

酸化反応に用いられる反応器は特に制限はないが、通常は攪拌器を備えた完全混合槽型反応器が用いられる。反応は好ましくは連続的に実施され、反応時間（平均滞留時間）は通常30～300分である。酸化反応は一段で行っても良いが、パラキシレンの転化率を上げるため、二段めの反応器を用いて、一段目の反応温度より若干低い温度にて酸化反応を行うこともできる。二段目の酸化反応を行う場合、その温度は好ましくは140～190℃である。二段目の反応器は、完全混合槽型反応器の他、プラグフロー型反応器を用いることもできる。

【0016】

酸化反応により、パラキシレンの95重量%以上、好ましくは99重量%以上がテレフタル酸に変換され、テレフタル酸を含む結晶が析出したスラリーが得られる。また、若干量の不純物が複製するが、不純物としては典型的には4-カルボキシベンズアルデヒド（以下、4-CBAと称することがある）であり、酸化反応後の混合物には通常テレフタル酸に対して500～5000ppm程度の4-CBAが存在している。

【0017】

工程（B）

工程（B）では、工程（A）で得られたテレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力で、粗テレフタル酸ケーキと酢酸を主体とする反応母液とに固液分離する。

本発明において、粗テレフタル酸とは、4-CBAの還元反応を経っていないケーキを意味する。通常粗テレフタル酸には4-CBAがテレフタル酸に対して500ppm以上含有されている。

固液分離により得られる反応母液には溶媒である酢酸のほか、水、重金属触媒、反応副生成物であるパラトルイル酸や4-CBA、酢酸メチル等が含まれる。

【0018】

固液分離の方法としては、遠心分離機、水平ベルトフィルター、ロータリーバキュームフィルター等の一般に知られたものを使用することも可能である。最も好ましくはスクリーンボールデカンターによる遠心分離が採用される。それは、スクリーンボールデカンターが高いケーキ洗浄性を持つのに加え、商業的な高圧

下での使用にも耐えうる理由による。

スクリーンボールデカンターは、例えばWO98-18750号公報等に示されているものであり、遠心力によって固体と液体が分離され、固体は螺旋状の板で濾過材を備えた洗浄部位に搬送される

固液分離を行う際のスクリーンボールデカンターは、通常500～2000Gの遠心力で運転される。

分離装置の圧力範囲は、通常大気圧以上22MPa以下、好ましくは0.2MPa以上12MPa以下、更に好ましくは0.3MPa以上7MPa以下である。また、工程(A)の酸化反応時の圧力の少なくとも一部を維持して固液分離に付することがエネルギー効率の点で好ましい

なお、工程(A)終了後、工程(B)の直前の圧力よりも、工程(B)の固液分離装置の圧力を高くしたい場合には、スラリーを移送する際にポンプ等により昇圧する。

【0019】

工程(C)

スクリーンボールデカンターでは、固液分離と洗浄が一体化された装置内で行うことが可能なものであって、濾過材を備えた洗浄部位を反応した粗テレフタル酸ケーキが通過する際、洗浄液の散布によってケーキを洗浄することができる。洗浄液は濾過材を通りケーキと分離され回収することが出来る。スクリーンボールデカンターでは、母液と洗浄液を別々に回収することができるが、洗浄液の一部は母液側に混入しても良い。

洗浄液は水性溶媒、油性溶媒特に制約はないが、たとえば酸化反応溶媒の主成分と同じ酢酸を含有する液体が好ましい。その他、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の比較的蒸発潜熱の小さい酢酸エステルを用いることも出来る。

濾過材の材質及び形状に特に制約はなく、セラミックフィルター、金網、金属バースクリーン等挙げられ、耐食性や目詰まりを考慮して選定される。例えば金属バースクリーンを使用する場合、若干のケーキ目洩れを許容することで目詰まりを回避することができる。また、スクリーンボールデカンターより排出される

ケーキは付着母液の除去により不純物濃度の低減された含液ケーキである。

洗浄工程における圧力範囲は、通常大気圧以上 2 MPa 以下、好ましくは 0.2 MPa 以上 1.2 MPa 以下、更に好ましくは 0.3 MPa 以上 7 MPa 以下である。スクリーンボウルデカンターを用いた場合には、基本的に工程 (B) の固液分離と工程 (C) の洗浄における圧力は等しくなる。

【0020】

工程 (D)

本発明に用いられる乾燥装置の形式は、以下に述べる乾燥工程の各操作が行えるものである限り特に制限はないが、通常ディスチャージバルブ（以下、単にバルブと称することがある）を備えた加圧乾燥装置が用いられる。ディスチャージバルブは粉体を加圧下から低圧側へ切り出す機能を持つ以外特に制約はなく、WO 91/09661 や US-4127935 に公開されているようなバルブが用いられる。連続または簡潔式の抜き出しでも良い。単数、複数、特に制約はないが、たとえば複数であれば、US-5589079 に例示されるもの、単数であれば WO 91/09661 に例示される物等がある。

【0021】

通常ディスチャージバルブの上流にはケーキ保持槽（ケーキチャンバー）が備えられ、工程 (C) で洗浄後、分離されたケーキはケーキ保持層に保持される。ケーキはバルブを開放することによって粉体滞留槽へ抜き出される。バルブの開放は、ケーキ滞留量が一定となるように制御しながら行うことが好ましい。

ケーキ保持槽と工程 (C) の操作圧力は実質的に同圧である。また、粉体滞留槽はケーキ保持槽より低圧である。ケーキ保持槽内の加圧下のケーキをバルブを通して低圧に解放することでケーキ付着液の沸点が下がり、沸点差による顕熱でケーキ付着液が蒸発する。ケーキ保持槽内の排出直前のケーキの温度 (TB) は、ケーキ付着液の大気圧における沸点 (BP) より高いことが好ましい。

分離装置の圧力範囲は好ましくは、通常大気圧以上 2 MPa 以下、好ましくは 0.2 MPa 以上 1.2 MPa 以下、更に好ましくは 0.3 MPa 以上 7 MPa 以下である。

【0022】

なお、工程 (B)、(C) をスクリーンボールデカンターを用いて行った場合、工程 (B)、(C) の圧力は、大気圧以上のを維持して行われる。そして、スクリーンボールデカンターでの圧力がほぼ維持されて、テレフタル酸ケーキが工程 (D) のケーキ保持槽に供給される。従って、好ましい実施態様としては、工程 (B)、(C) 及び (D) のケーキ保持槽 (即ちバルブの上流まで) における圧力は、いずれも大気圧以上 2.2 MPa 以下、好ましくは好ましくは 0.2 MPa 以上 1.2 MPa 以下、更に好ましくは 0.3 MPa 以上 7 MPa 以下である。

排出直前のケーキ温度の範囲は 50℃以上 350℃以下、好ましくは 100℃以上 300℃以下、さらに好ましくは 130℃以上 250℃以下である。ケーキ付着液の大気圧における沸点と、ケーキ保持槽内の排出直前のケーキの温度差 ($T_B - B_p$) は、好ましくは 5℃以上 200℃以下の範囲、さらに好ましくは 10℃以上 150℃以下の範囲、特に好ましくは 15℃以上 100℃以下の範囲である。

粉体滞留槽の圧力は好ましくは大気圧であるが、フラッシュ時に蒸発するガスにより、粉体滞留槽の圧力は大気圧よりも若干高くなる。また、粉体滞留槽内のガスを強制的に排気することもでき、この場合粉体滞留槽内の圧力は大気圧よりも低くなることもある。

フラッシュ時に発生する蒸気は、回収してテレフタル酸製造工程に再利用しても良い。また、蒸気中に同伴するテレフタル酸を回収してテレフタル酸製造工程に再供与することも可能である。

【0023】

工程 (E)

粗テレフタル酸を、水を主体とする溶媒にリスラリー化し、触媒の存在下に水素と接触させて粗テレフタル酸中の不純物の少なくとも一部を還元する。還元反応の温度としては通常 230～330℃であり、好ましくは 250～310℃である。また圧力は通常 3～12 MPa であり、好ましくは 5～10 MPa である。

。

工程 (E) では、粗テレフタル酸中に含まれる 4-CBA を還元してパラトルイル酸に変換する。

【0024】

工程 (F)

工程 (E) で得られた反応液の圧力と温度を低下させ、テレフタル酸結晶を、水を主体とする媒体中で晶析させる。晶析は、回分及び連続、特に制約は無いが、通常は連続で2段～6段、好ましくは3段～5段で実施される。なお、晶析の際発生する蒸気は、回収されてテレフタル酸の製造プロセスで再利用しても良い。

【0025】

工程 (G)

工程 (F) で得られたテレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力下で、精製テレフタル酸ケーキと水を主体とする反応母液に固液分離する。

本発明において、精製テレフタル酸とは、4-CBAの還元反応を経たテレフタル酸を意味する。通常精製テレフタル酸ケーキには4-CBAがテレフタル酸に対して30ppm以下含有されている。

固液分離の方法及び好ましい圧力範囲としては工程 (B) と同様である。

固液分離により得られる反応母液には、溶媒である水のほか、前段の酸化反応工程より混入した微量の酢酸や、重金属触媒、反応副生成物である4-CBA、あるいはその還元物質であるパラトルイル酸等が含まれる。

【0026】

工程 (H)

精製テレフタル酸ケーキを洗浄液を用いて洗浄する工程、洗浄実施する際は、洗浄液の主成分に水が好ましい以外は工程 (C) と同様である。

スクリーンボウルデカンターでは、固液分離と洗浄が一体化された装置内で行うことが可能なものであって、濾過材を備えた洗浄部位を反応した粗テレフタル酸ケーキが通過する際、洗浄液の散布によってケーキを洗浄することができる。洗浄液は濾過材を通りケーキと分離され回収することが出来る。スクリーンボウルデカンターでは、母液と洗浄液を別々に回収することができるが、洗浄液の一部は母液側に混入しても良い。

洗浄液は水性溶媒、油性溶媒特に制約はないが、たとえば母液の主成分と同じ

水を主成分とする物が好ましい。また、スクリーンボウルデカンターより排出されるケーキは付着母液の洗浄により不純物濃度の低減された含液ケーキである。

【0027】

工程 (I)

精製テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程。粗テレフタル酸が精製テレフタル酸に代えた以外は工程 (D) と同様である。

【0028】

本発明の特徴は、分離及び抜き出しという簡易な操作を通して不純物濃度の高い母液、不純物の低められた洗浄濾液、付着液の低められた結晶をそれぞれ回収し得る点にある。付着液の低められた結晶を回収することで、乾燥機の省略もしくは小型省力化したプロセスを実現することが可能となる。

一方、不純物濃度の高い母液、不純物の低められた洗浄濾液を別々に回収することができる点もプロセスにとって非常に有効である。以下、それらの実用的な側面を例示する。

【0029】

例えば、粗テレフタル酸ケーキを洗浄した後の洗浄液の少なくとも一部を回収し、そのままもしくは処理してテレフタル酸の製造工程に再利用する。本洗浄液中には不純物が少ないので、系内で精製循環している酢酸と同等に扱うことができ、工程 (A) の酸化反応溶媒として再利用できる他、ポンプのシール水、液面計のシール水、吸収塔液等に使用することができる。

【0030】

例えば、粗テレフタル酸ケーキを洗浄した後の洗浄液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、該結晶をテレフタル酸の製造工程に再供与する。結晶の回収は、洗浄液をそのまま固液分離にかけても良いし、さらに温度もしくは圧力を下げて晶析を促進した後に固液分離にかけても良い。固液分離は、通常採用される手法であれば特に制限はなく、遠心分離、濾過、沈降等が利用される。回収した結晶は、酸化工程及び水素還元工程、いずれの再供与も可能だが、反応はほぼ完了しており、酸化工程への供与、特に工程 (A) への供与が好ましい。

【0031】

例えば粗テレフタル酸スラリーより得られた酢酸を主体とする母液の少なくともその一部を回収し、そのままもしくは処理してテレフタル酸の製造工程に再利用する。母液には均一重金属触媒や反応中間体を含め有用な成分が含まれており、工程（A）の酸化反応溶媒として再利用することができる。

【0032】

例えば、粗テレフタル酸分離から得られた酢酸を主体とする母液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、該結晶を工テレフタル酸の製造工程に再供与する。結晶の回収は、洗浄液をそのまま固液分離にかけても良いし、さらに温度もしくは圧力を下げて晶析を促進した後に固液分離にかけても良い。固液分離は、通常採用される手法であれば特に制限はなく、遠心分離、濾過、沈降等が利用される。回収した結晶は、酸化工程及び水素還元工程、いずれの再供与も可能だが、中間体濃度が高いため中でも酸化工程への供与、特に工程（A）への供与が好ましい。

【0033】

例えば精製テレフタル酸スラリーより得られた水を主体とする母液の少なくともその一部を回収し、そのままもしくは処理してテレフタル酸の製造工程に再利用する。本母液は必要に応じて固液分離、蒸留もしくは膜精製処理を施しても良く、工程（E）の還元反応溶媒に再利用できる他、ポンプのシール水、液面計のシール水、吸収塔液等として再利用できる。

【0034】

例えば精製テレフタル酸ケーキの洗浄に用いられた洗浄液の少なくとも一部を回収し、そのままもしくは処理してテレフタル酸の製造工程に再利用する。本洗浄液は必要に応じて固液分離、蒸留もしくは膜精製処理を施しても良く、反応母液やポンプのシール水、液面計のシール水、吸収塔液等として再利用できる。特に不純物濃度が少ないので、工程（E）の還元反応溶媒としての再利用が有効である。

【0035】

例えば、精製テレフタル酸ケーキを洗浄した後の洗浄液の少なくとも一部から

テレフタル酸を含む結晶を回収し、該結晶をテレフタル酸の製造工程に再供与する。結晶の回収は、洗浄液をそのまま固液分離にかけても良いし、さらに温度もしくは圧力を下げて晶析を促進した後に固液分離にかけても良い。固液分離は、通常採用される手法であれば特に制限はなく、遠心分離、濾過、沈降等が利用される。回収した結晶は、酸化工程及び水素還元工程、いずれの再供与も可能だが、反応がほぼ完了しており、還元工程への供与、特に工程（G）の分離工程への供与が好ましい。

【 0 0 3 6 】

例えば、精製テレフタル酸分離から得られた水を主体とする母液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、該結晶を工テレフタル酸の製造工程に再供与する。結晶の回収は、洗浄液をそのまま固液分離にかけても良いし、さらに温度もしくは圧力を下げて晶析を促進した後に固液分離にかけても良い。固液分離は、通常採用される手法であれば特に制限はなく、遠心分離、濾過、沈降等が利用される。回収した結晶は、酸化工程及び水素還元工程、いずれの再供与も可能だが、中間体濃度が高く、中でも酸化工程への供与、特に工程（A）への供与が好ましい。

【 0 0 3 7 】

例えば、工程（D）で発生した蒸気の少なくとも一部を回収し、テレフタル酸製造工程に再利用する。工程（D）で発生する蒸気は、工程（C）の洗浄の際にケーキに付着した洗浄液の蒸気が主体である。従って、工程（C）の洗浄液として酢酸を用いた場合には酢酸蒸気が発生するので、特に工程（A）の酸化反応溶媒として利用するのが効果的である。蒸気は、そのまま工程（A）の反応器に供給しても良いし、熱交換機により凝縮させてから供給しても良い。

【 0 0 3 8 】

例えば、工程（D）で発生した蒸気に同伴したテレフタル酸を含む結晶の少なくとも一部を回収し、テレフタル酸の製造工程に再供与する。工程（D）で粗テレフタル酸ケーキをフラッシュさせ、ケーキ及び／又は又はケーキ付着液の内部エネルギーを用いてケーキ付着液を蒸発させた場合、系内が短時間で減圧になるため、付着液の蒸気にテレフタル酸を含む結晶が同伴することがある。テレフタ

ル酸の収率を向上させるために、蒸気に同伴した結晶を回収することが好ましい。回収した結晶は、酸化反応工程及び還元反応工程へのいずれの再供与も可能であるが、ここで得られた結晶は酸化反応は完結しているので、工程（E）への供与が好ましい。

【0039】

例えば、工程（I）で発生した蒸気の少なくとも一部を回収し、テレフタル酸製造工程に再利用する。工程（I）で発生する蒸気は、工程（H）の洗浄の際にケーキに付着した洗浄液の蒸気が主体である。従って、工程（H）の洗浄液として水を用いた場合には水蒸気が発生するので、特に工程（E）の還元反応溶媒として利用するのが効果的である。蒸気は、そのまま工程（E）の反応器に供給しても良いし、熱交換機により凝縮させてから供給しても良い。

【0040】

例えば、工程（I）で発生した蒸気に同伴したテレフタル酸を含む結晶の少なくとも一部を回収し、テレフタル酸の製造工程に再利用する。工程（I）で精製テレフタル酸ケーキをフラッシュさせ、ケーキ及び／又は又はケーキ付着液の内部エネルギーを用いてケーキ付着液を蒸発させた場合、系内が短時間で減圧になるため、付着液の蒸気にテレフタル酸を含む結晶が同伴することがある。テレフタル酸の収率を向上させるために、蒸気に同伴した結晶を回収することが好ましい。回収した結晶は、酸化反応工程及び還元反応工程へのいずれの再供与も可能であるが、ここで得られた結晶は還元反応及び洗浄まで完結しているのでそのまま製品として供給することができる。また、同伴する結晶が細かい場合には粒径をそろえるため、工程（E）及び／又は工程（F）へ再利用することができる。

【0041】

本発明の製造方法の好ましい実施態様について図1を用いて説明する。

1は工程（A）に用いられる酸化反応器、2は晶析槽、3は工程（B）と工程（C）が一体化された分離洗浄装置、4は粉体滞留槽であり、分離洗浄装置3と粉体滞留槽の間には図示しないケーキ保持槽とディスチャージバルブが設けられている。分離洗浄装置3で得られた粗テレフタル酸ケーキは、ケーキ保持槽を経て粉体滞留槽4へフラッシュされ、ケーキ付着液が蒸発する。5は工程（E）に

用いられる還元反応器、6は工程(F)に用いられる晶析槽、7は工程(G)と工程(H)が一体化された分離洗浄装置、8は乾燥機であり、分離洗浄装置7と乾燥機8との間には図示しないケーキ保持槽とディスチャージバルブが設けられている。分離洗浄装置7で得られた精製テレフタル酸ケーキは乾燥機8へフラッシュされケーキ付着液が蒸発する。なお乾燥機8は粉体滞留槽を兼ねている。このケーキ付着液は通常、水を主体としているので、フラッシュだけでは完全には付着液が蒸発しないため、更に乾燥機8にて乾燥させる。

【0042】

11は、蒸留塔であり、酸化反応後の母液を蒸留し、酢酸と水と不純物とを分離する。酢酸はライン110を経て酸化反応器1に供給することができる。水はライン112を経て廃棄されるか、そのまましくは精製してプロセス水として利用することができる。不純物は釜残として得られるので、触媒等の有効成分を回収し残部は廃棄する。

分離洗浄装置3において用いられた洗浄液(酢酸を主体とする液体)は洗浄後にライン131を経て固液分離装置31に送られる。固液分離装置31では、一部目洩れしたテレフタル酸と洗浄液とを分離する。これらテレフタル酸、酢酸はそれぞれプロセスに再利用することができる。なお、固液分離装置31を経ることなく、テレフタル酸を含んだ洗浄液自体をプロセスに再利用することもできる。

【0043】

テレフタル酸ケーキは粉体滞留槽にフラッシュさせると、ケーキ付着液が蒸発するが、付着液のガスにテレフタル酸が同伴する。テレフタル酸を含んだガスは凝縮させて液体に戻し、これを固液分離装置41に送り、テレフタル酸と酢酸を主体とする付着液とに分離する。

分離洗浄装置7によって分離される還元反応の母液はライン121を経て固液分離装置21に送られる。固液分離装置21では、析出したテレフタル酸やパラトルイル酸等の反応中間体を分離、回収し、残部の水を主体とする反応母液は廃棄されるかもしくは更に精製してプロセス水として利用することができる。

【0044】

分離洗浄装置 7 において用いられた洗浄液（水を主体とする液体）は洗浄後にライン 151 を経て固液分離装置 51 に送られる。固液分離装置 51 では、一部目洩れしたテレフタル酸と洗浄液とを分離する。これらテレフタル酸、水はそれぞれプロセスに再利用することができる。なお、固液分離装置 51 を経ることなく、テレフタル酸を含んだ洗浄液自体をプロセスに再利用することもできる。

テレフタル酸ケーキは乾燥機 8 にフラッシュさせると、ケーキ付着液が蒸発するが、付着液のガスにテレフタル酸が同伴する。テレフタル酸を含んだガスは凝縮させて液体に戻し、これを固液分離装置 61 に送り、テレフタル酸と水を主体とする付着液とに分離する。

【0045】

固液分離装置 21、31、41、51、61 は所望に応じて洗浄装置を併設する。なお、分離された固体と液体はそれぞれ、所望に応じてライン 101、102、103、105、106、107、171、175、176、177 を通してテレフタル酸製造プロセスに再供与される。固体のみ、液体のみでも良い。固液を再混合しても良く、さらに固液分離をバイパスしてライン 101、102、103、105、106、107、171、175、176、177 を通して直接テレフタル酸製造プロセスに再供与してもよい。また、それらの一部を廃棄しても良い。ライン 109 からは製品が得られる。

【0046】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれら実施例に限定されるものではない。

テレフタル酸の生産量が 39 Ton/hr の設備において液相酸化反応器に連続的にパラキシレン、パラキシレンの 5.5 重量倍の酢酸、酢酸コバルト、酢酸マンガン、臭化水素を供給し、温度 197℃、圧力 1.45 Mpa、反応時間（平均滞留時間）90 分で酸化反応を行った。触媒の使用量は、コバルト成分の使用量がコバルト金属換算で溶媒に対し、280 重量 ppm、マンガン成分の使用量は 280 重量 ppm、臭素成分の使用量は 700 ppm である。

【0047】

分子状酸素による酸化反応を行うためのガスとしては空気を用いる。このとき空気の酸素含有率は21%である。そして、反応器から排出されるガス（以下、廃ガスと称することがある）中の酸素濃度が5容量%になるように反応器中に圧縮空気を供給した。次いで低温追酸化反応器に酸化スラリーを連続的に移し、温度190℃、圧力1.3Mpa、反応時間（平均滞留時間）35分で酸化反応を行うためのガスとして空気（酸素含有率21%）を、廃ガス中の酸素濃度が6容量%になるように供給し、低温追酸化を行った。

低温追酸化スラリーは3段の中間処理槽にて連続的に晶析し、大気圧において固液分離を行なったのち蒸気を加熱源とする乾燥機にて粗テレフタル酸粒子を乾燥させた。

乾燥した粗テレフタル酸粒子を水スラリー化し、280℃、8MPの還元雰囲気下で水素添加して精製を行った。その後、連続的な晶析を行い160℃まで温度を下げた。

【0048】

[実施例1]

得られた精製テレフタル酸を含むスラリーを一体化された分離洗浄機であるスクリーンボウルデカンターに導入し、続いて内部エネルギーを利用して付着液を蒸発させるためにフラッシュバルブにケーキを通した。このとき、フラッシュバルブはWO91-09661で公開されているものと同等のものを使用した。スクリーンボウルデカンターへのスラリー供給量は4.5T/hr、洗浄液は2.0T/hrとした。

このとき、回収母液中不純物は900ppm、洗浄液中不純物は240ppm、排出ケーキの不純物濃度は115ppm、含液率（付着液重量/乾燥ケーキ重量）は4.3%だった。

【0049】

[比較例1]

洗浄液を流さなかった以外は実施例1と同様の条件で、テストを実施した。

このとき、排出ケーキの不純物濃度は160ppmだった。

【0050】

【参考例 1】

母液と洗浄液を別々に回収できなかったと想定して、その回収液の不純物濃度を推算すると 590 ppm だった。

【参考例 2】

フラッシュバルブを使用しなかったと想定して、内部エネルギーを付着液の蒸発に利用できなかった場合の含液率をヒートバランスより推算すると、8.8% だった。

【0051】

以上、実施例 1 と比較例 1 との比較より、スクリーンボウルデカンターのケーキに対する洗浄効果は非常に大きいことが分かる。次に、参考例 1 との比較より、洗浄液の独立回収は不純物の低減された液の利用に有効であることが分かる。また、参考例 2 との比較より、内部エネルギーの利用は省エネルギーに有効であることが分かる。そして、これらの効果は、スクリーンボウルデカンターと内部エネルギーの併用により得られる格別な効果であることが分かる。

【0052】

【発明の効果】

以上、本発明により、分離及び抜き出しという簡易な操作を通して不純物濃度の高い母液、不純物の低められた洗浄濾液、付着液の低められた結晶をそれぞれ独立に回収することができる。それによって、省エネルギー及びプロセスの簡略化を大きく進展させることができる。従って、本発明の工業的価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の製造方法の好ましい一実施態様を示すフロー図である。

【符号の説明】

- 1：酸化反応器
- 2：晶析槽
- 3：分離洗浄装置
- 4：粉体滞留槽
- 5：還元反応器

6: 晶析槽

7: 分離洗浄装置

8: 乾燥機

11: 蒸留塔

21、31、41、51、61: 固液分離装置

109: 製品取り出しライン

101、102、103、105、106、107、111、131、141、

151、161、171、175、176、177: リサイクルライン

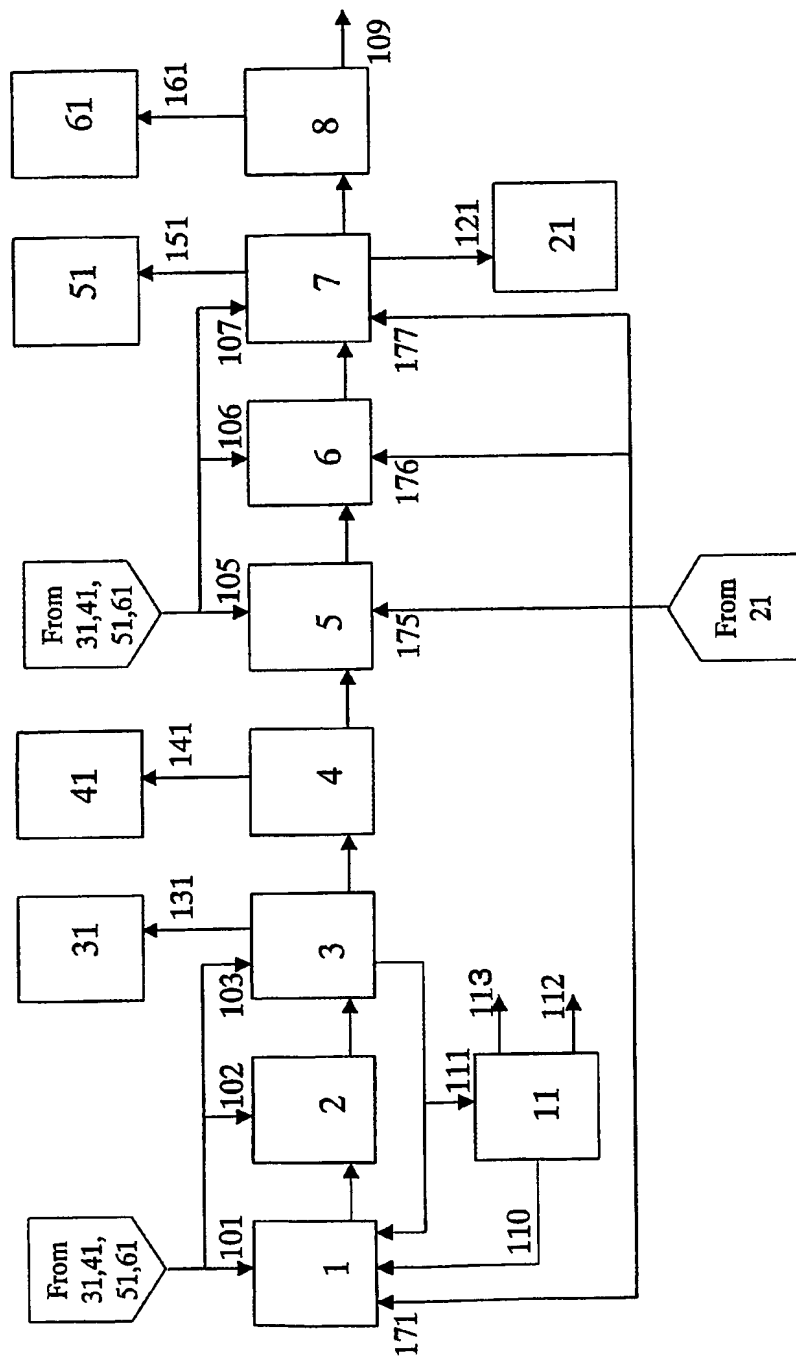
112、排水ライン

113、不純物廃棄ライン

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プロセスが簡略化されエネルギー効率が高い高純度テレフタル酸の製造方法を提供する。

【解決手段】 反応液の分離工程とテレフタル酸ケーキの洗浄工程とを併せて、スクリーンボウルデカンターを用いて行い、洗浄後のテレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程における付着液の蒸発の少なくとも一部が、テレフタル酸ケーキ及び／またはその付着液のもつ内部エネルギーによって行われる、ことを特徴とするテレフタル酸の製造方法。

【選択図】 図 1

特願 2002-330753

出願人履歴情報

識別番号

[000005968]

1. 変更年月日 1994年10月20日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名 三菱化学株式会社
2. 変更年月日 2003年10月10日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝五丁目33番8号
氏 名 三菱化学株式会社